

# プロパンによるガス滲炭法について\*

粉生宗幸\*\*・原 泰三\*\*・肥田敏雄\*\*・足立 彰\*\*\*・山田新太郎\*\*\*

## ON THE CARBURIZING OF STEEL IN AIR-PROPANE ATMOSPHERE

M. Komo, T. Hara, T. Hida, A. Adachi, and S. Yamada

### Synopsis:

Carburizing atmosphere was endothermically generated by conversion of the mixed gas consisting of propane gas, as a by-product of petroleum industry, and air. This atmosphere contained substantially none of the oxidizing gases, but appreciable amounts of reducing gases, carbon monoxide and hydrogen. The endothermic generator consisted of a mixing pump and an externally heated retort in which the gas-air reaction took place in the presence of a nickel catalyst. The endothermic atmosphere was successfully used for carburization of steel. It was also demonstrated in this experiment that the above endothermic atmosphere, with proper adjustment of the dew point or the water vapor content of the gas, could be used to control the surface carbon content of steel during carburizing treatment.

### I. 緒 言

最近本邦においても、調製雰囲気処理が工業化されるに及んで、種々研究が行われて来たが、実際操業面において成分の不安定な木炭ガス、都市ガス等を使用する場合には、常に一定成分の雰囲気ガスを自由に調製することは困難とされている。又米国においては、ガス滲炭光輝焼入用雰囲気としては、主として天然ガスによつて20%CO、40%H<sub>2</sub>、40%N<sub>2</sub>を標準成分とした吸熱反応ガスを用いている<sup>1)</sup>。幸い本邦では、ポンペ入りプロパンが容易に入手出来る様になつたので、いち早くこれを採用し、種々工業実験を行つた結果簡単且つ確実に上記の如き目的を満足する事が出来たので、ここにその成果を取りまとめて報告する。

### II. 実験装置及び実験方法

Fig. 1 の如き装置によりプロパン（市販 45 kg ポンペ入り）と空気とを一定の割合で混合し、ブローヤにより変成炉へ圧送し、変成した。変成炉を出たガスはその成分の変化を防ぐため急速に冷却して滲炭炉へ送る。変成炉及び滲炭炉のマッフルは 18Cr-8Ni 鋼板製のものを用いた。その有効寸法は変成炉マッフル 200 mm 直径×1,000 mm 長、滲炭炉マッフル 250 mm 巾×250 mm 高×600 mm 長である。市販プロパンの成分は C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>56% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>33% にて他は C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 等である。

変成ガスの実験条件はガス流量を 50, 100 l/mn, 変成温度を 850, 950, 1050°C, プロパン対空気の混合比を 1:3, 1:5, 1:7 とした。又変成レトルトに Ni 触

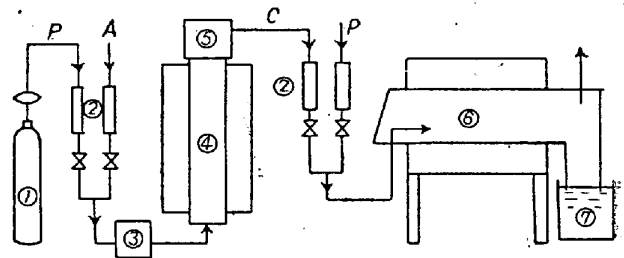


Fig. 1 Schematic experimental equipment.

媒を用いた時の影響についても実験を行つた。ガスの成分はオルザットガス分析器にて分析し、又露点は露点計によつて測定した。使用せる露点計は物理実験用のものを改造し、冷媒は四塩化炭素にドライアイスを混合した。

滲炭実験は上記の結果得られた目標成分の変成ガスを滲炭炉へ通して行い、試料の顕微鏡組成、滲炭深さ、硬度を調べた。実験に用いた試料は肌焼鋼 SH50 の 50 mmφ 丸棒を 20 mm 角に鍛伸し、これを焼鈍して 15 mm 角×300 mm 長に切削加工したものである。

### III. 実験結果及び考察

#### 1. 変成実験

##### i) 混合比の影響

プロパン空気混合比の影響については、Fig. 2 の如く、その比が大きくなるに従い、ガス成分中の H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> % は減少し、CO<sub>2</sub>% は増加するが、CO% は僅かの増

\* (昭和 29 年 4 月本会講演大会にて講演)

\*\* 中外炉工業株式会社 \*\*\* 大阪大学工学部

加をみるのみで、あまり変化しない。H<sub>2</sub>O% は露点が室温以上であるので、冷却水の温度で凝縮する水量よりみると、混合比が小さくなる程減少する。

ii) 変成炉温度の影響

Fig. 2 によれば変成温度が高くなるに従い、H<sub>2</sub>%は増し CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>% は減少するが CO% には余り変化がみられない。即ち、変成炉温度を高くすれば、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の分解を助け、H<sub>2</sub> を増す結果となる。H<sub>2</sub>O% は高温になる程少くなり、露点が降下する。

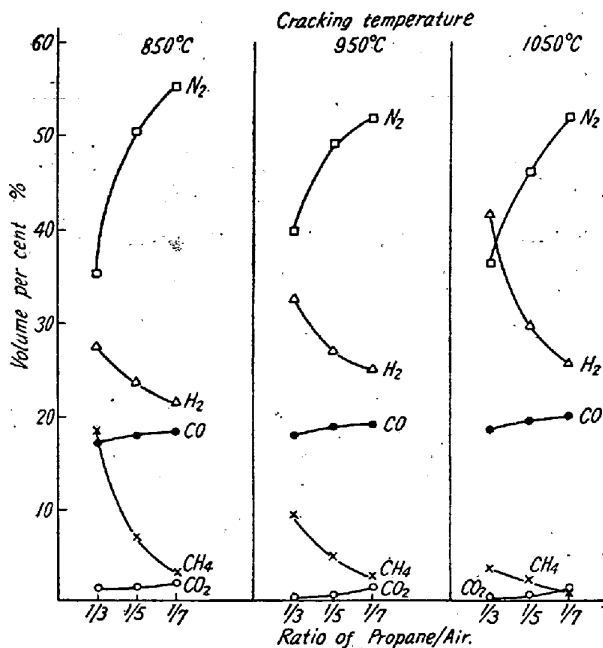


Fig. 2 Constituents of cracked propane (without catalyst)

iii) 触媒の影響

以上の触媒を使用しない時の変成ガスは何れも CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O% が多く滲炭ガスとしてはそのままでは使用する事は出来ない。しかしレトルト中に Ni 触媒を入れた結果については Fig. 3 にみられる如く、明らかに CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>% が減少し CO, H<sub>2</sub>% が増加する。特に露点を -30°C 程度にまでも下げうることは触媒の効果的であることを表わしている。Table 1 は変成温度 950°C, 混合比 1:7, 流量 100l/mn の場合の触媒の有無についての比較を示したものである。

iv) ガス流量の影響

流量 50l/mn と 100l/mn の比較については、本実験の装置においては、殆んど差がなかったが、流量が増すと変成レトルト中でプロパンの分解不足が認められた。従つてガス流量は変成レトルトの大きさにより、適当にせねばならない。なお以上の実験でレトルト内充填の触媒の大きさは 50mm 角であつたが、もとよりその

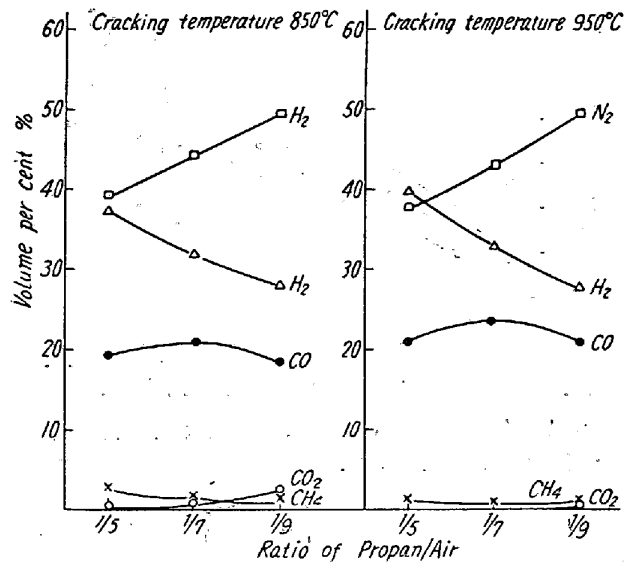


Fig. 3 Constituents of cracked propane (with catalyst)

Table. 1 Effect of Ni catalyst on gas composition

	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
without catalyst	1.5	0.0	19.0	25.0	2.5	bal.
with catalyst	0.0	0.0	24.0	33.4	0.4	bal.

形状寸法等もプロパンの分解に影響するものである。

2. 滲炭実験

前記の 950°C で触媒を使つて変成したガスを用いて滲炭実験を行つた。

i) 滲炭深さ

全滲炭層の深さは Fig. 4 の如く、900°C, 1h で約 0.5mm を得たが、時間を経るに従い滲炭の速度は低下し 900°C, 4h で約 1.0mm である。顕微鏡組織によれば、雰囲気ガスの露点を変えても、試料の表面炭素量が変わるだけで、全滲炭層の厚さには全然変動がみられなかつた。しかし、滲炭温度の影響は相当認められ、滲炭温度が上昇する程深くなつた。

ii) 硬度

肌焼鋼 SH 50 を 900°C にて 1~5h 滲炭後、夫々種油に直接焼入した結果、表面硬度は一様にして、Rc 60~62 であつた。Fig. 5 は上記 900°C, 2h 滲炭した後、油焼入した試料の断面硬度分布を表わしたものである。

又同様に、同種肌焼鋼の歯車 (135mm φ × 25mm), を 1~5h 滲炭せる後直ちに水焼入したのものについては、硬度 Rc 63~65 を得た。但し、上の実験中、炉内雰囲気露点は総て -12°C 一定にした。なお、この場合に

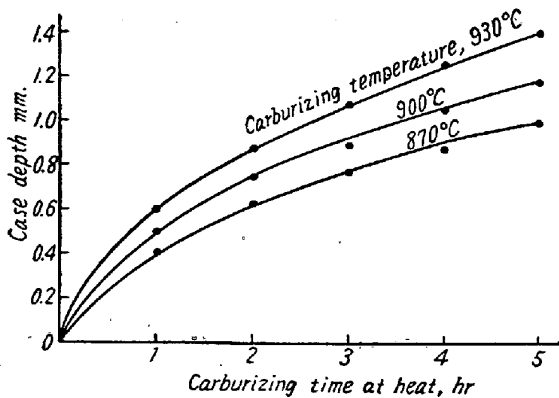


Fig. 4 Time-temperature-penetration of a low carbon steel.

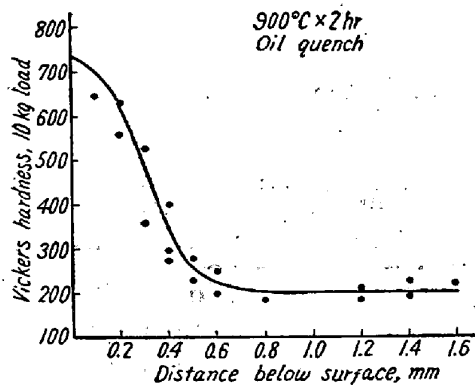
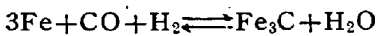
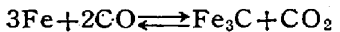
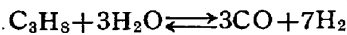
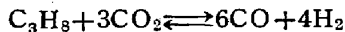


Fig. 5 Hardness gradient curve

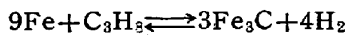
における試料の表面状態は全く煤の発生が認められなかつた。以上の実験の結果、露点調節さえ行えば、添加プロパンを加えなくても充分滲炭が行われた。プロパンを過剰に添加することは煤の発生をみるのみで滲炭促進とはならず、むしろ煤のため正常な滲炭が妨げられる。今、



の反応が起り、滲炭炉を出たガスの露点と  $\text{CO}_2\%$  は滲炭炉に入つた時のガスより高くなる。従つてプロパンを加え



の反応に依り、滲炭炉中の  $\text{H}_2\text{O}$  の量を所定の値になる様にする。この時煤が発生しない様にするためには、ガス流量と、装入材料、滲炭炉マッフルの表面積とを考慮して、適当にプロパンを添加すべきである。勿論プロパン自身も



の反応により、滲炭作用に与り、その滲炭力は  $\text{CO}$  よりはるかに強力であるが<sup>2)3)</sup>、添加プロパンにより滲炭を行う事は煤の原因ともなり、又制御も困難である。従つて、滲炭はあくまでも前記の滲炭反応に基いて行うのが

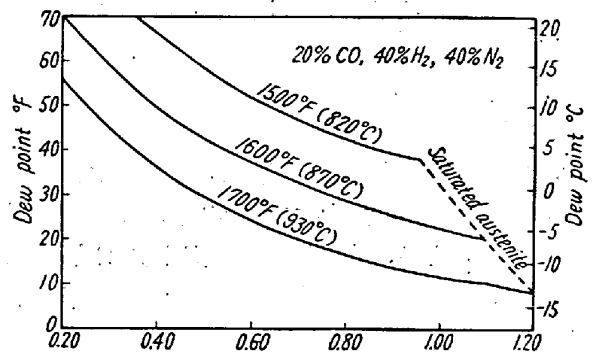


Fig. 6 Dew point as a function of austenite carbon content and temperature for 20%  $\text{CO}$ , 40%  $\text{H}_2$

理想であり、その制御は露点調節によるべきである。露点と鋼の炭素量との関係は Fig. 6<sup>1)</sup> の場合と実験の結果はよく一致している。なお露点を飽和オーステナイトの線以下に下げても、鋼の表面炭素量は飽和値以上には滲炭しない。露点を下げ過ぎる事は煤の発生をみる事がある。

#### IV. 総括

以上プロパンによる雰囲気ガスの発生及び滲炭の概略を述べたが総括すれば次の如くなる。

1) 原ガスとして市販プロパンを用いると、常に一定成分の雰囲気ガスが得られる。その標準成分は  $\text{CO}_2$  0.0%,  $\text{CO}$  24.0%,  $\text{CH}_4$  0.4%,  $\text{H}_2$  33.4%,  $\text{N}_2$  42.2% にして、プロパンと空気の混合比 1:7, 変成温度  $950^\circ\text{C}$  にてニッケル触媒を用いて変成する事により得られる。

2) プロパンと空気の混合比を大にすると、変成ガス成分中の  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4\%$  は減少し  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}\%$  は増加するが、 $\text{CO}\%$  は余り変化しない。又変成温度が高くなると  $\text{GH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は減少し、 $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  は増加する。

3) 露点は変成温度とガス空気混合比とを变えるだけで、冷凍機等を用いずとも、自由に調節し得る。従つて鋼を所望の表面炭素濃度で所定の深さに、しかも表面を光輝状態に保つたまま滲炭、焼入れすることが出来る。プロパン等の炭化水素を過剰添加して強制滲炭することは、煤を発生する原因となり好ましくない。

4) 滲炭焼入後の表面硬度分布は均等であり、炉内ガスが均一に流れる様にすれば滲炭むらの生じることはない。(昭和 29 年 7 月寄稿)

#### 文献

- 1) O. E. Cullen: Metal Progress, Dec. (1953) p. 106

2) W. J. Groves: Industrial Heating, Jun. (1949)

3) F. E. Harris: Metal Progress, Jan. (1945) p. 84

## 酸素を利用する変成ガスによる鉄鋼の表面硬化 (I)\*

(都市ガスのかわりに空気又は酸素を用いる場合)

岡本正三\*・白井直人\*\*

### ON THE CASE HARDENING OF STEELS BY MODIFIED GAS UTILIZING O<sub>2</sub> (I)

(Using Air or Oxygen instead of Town Gas)

Masazo Okamoto, Dr. Eng, and Naoto Shirai

#### Synopsis:

Following the last paper (Tetsu-to-Hagané, Vo. 39, 1953, No. 12, p. 1336), an atmosphere obtained by addition of the cyanide salt of optimum amount in a closed vessel pre-filled with air or oxygen instead of town gas was examined and found to be cheap and more powerful in the case-hardening of rimmed steel as well as of killed steel: the richer the concentration of C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O gas in the atmosphere, the more powerful its case-hardening ability.

The concentration of C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O became maximum by addition of the K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 6gr per litre when air was used, and 33 gr per litre when oxygen is used. At these amount of the addition, the carbonitriding power became maximum in both cases. The mechanism of the carbonitriding on steels was also discussed.

#### I. 緒言

都市ガスに脱水黄血塩(以下これを単に黄血塩と呼ぶ)を添加すれば、ある添加適量に於いてそのガスの表面硬化能力は最大となるが、さらに添加量を多くすると却つてその表面硬化能力は減少する。この理由については発生機のシアンガスと都市ガス中の酸化成分との反応により生ずるシアンの変成ガスの濃度によるものであることを先に推論した<sup>1)</sup>。即ち、この変成ガス成分の濃度の最大となる所に於いて滲炭窒化能力もまた最大となるのであるが、都市ガス中の酸化成分量は一定であるから、添加適量以上の黄血塩を加えても変成シアンガスの濃度は大とはならず却つて減少する。従つて変成シアンガスの濃度を更に大にして表面硬化能力を高めるには、都市ガスよりも更に酸化成分の多いガスを必要とする。しかし都市ガス中の酸化成分ガスは主として O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> よりなるが、O<sub>2</sub> を含むガスについて先ず考えられるのは最も簡単に利用できる空気である。

以上の理由より、ここでは空気を用いて都市ガスの場合よりも更に強力な表面硬化能力を有するガス雰囲気

を簡単に方法により作り、同時に光輝焼鈍をも行わんとする方法の研究について報告したい。さらに O<sub>2</sub> 単独ガスの利用により最も強力な表面硬化能力を有するガスを得ることができると予想されるとともに、この場合は黄血塩の O<sub>2</sub> に対する反応を更に明確ならしめることができると考えられるので、O<sub>2</sub> ガス中に於ける鉄鋼の特殊加熱法についても論及したい。

#### II. 試料及び実験方法

使用試料の化学組成を Table. 1. に示す。実験装置は前報<sup>1)</sup>と同じものを用いた。先ず各試料を空気中で高温(900°C)及び低温(700°C)に於いて一定時間加熱した場合、及び O<sub>2</sub> 中で一定温度、一定時間加熱した場合に於ける黄血塩の添加量と滲炭窒化量との関係を求め次に変成シアンガス及びシアンガスのリムド鋼、キルド鋼に対する表面硬化能力の相違について比較検討した。

\* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて講演

\*\* 東京工業大学教授、工博

\*\*\* 同 工